

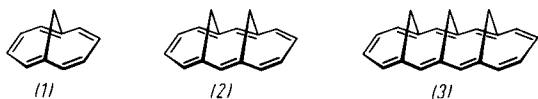
- [1] a) M. J. Gibian, R. C. Corley, Chem. Rev. 73, 441 (1973); b) H. Schuh, H. Fischer, Int. J. Chem. Kinet. 8, 341 (1976); c) P. Rys, Acc. Chem. Res. 9, 345 (1976).
- [2] N. Levi, D. S. Malament, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1249 (1976); F. D. Greene, M. A. Berwick, J. C. Stowell, J. Am. Chem. Soc. 92, 867 (1970); M. J. Gibian, R. C. Corley, *ibid.* 94, 4178 (1972), dort Fußnote 8.
- [3] D. Griller, K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. 9, 13 (1976).
- [4] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, S. Weiner, R. Winiker, Angew. Chem. 89, 913 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 875 (1977).
- [5] Vgl. z. B. K. S. Skinner, H. S. Hochster, J. M. McBride, J. Am. Chem. Soc. 96, 4301 (1974).
- [6] Dissertation G. Hellmann, Universität Freiburg 1977, und 8. Mitteilung dieser Reihe [\*\*]. Das DL-Diastereomer zerfällt bei 300°C mit 2.5 kcal/mol höherer freier Aktivierungsenthalpie ( $\Delta G^\ddagger$ ) als die *meso*-Form.
- [7] a) H. J. Lindner, B. Kitschke, unveröffentlicht; b) H. Fritz, unveröffentlichte Ergebnisse: Die *meso*-Verbindung liegt in der *anti*-, die DL-Form in der *gauche*-1-Struktur [8] vor.
- [8] H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, H. Fritz, Chem. Ber., im Druck.
- [9] T. Koenig, H. Fischer in J. K. Kochi: Free Radicals, Vol. 1, S. 157. Wiley-Interscience, New York 1973.
- [10] Der *p*-Chlorsubstituent bewirkt bei *meso*-(4) 1.1fache, bei DL-(4) aber 1.8fache Beschleunigung (300°C) im Vergleich zur Thermolyse von *meso*- und DL-3,4-Diphenyl-2,2,5,5-tetramethylhexan [6, 8]. Nur für DL-(4) erwartet man wegen seiner *gauche*-Konformation [6, 7] eine Erhöhung des Dipolmoments durch die Substitution.
- [11] Häufig wurde bei der Dimerisierung von substituierten Benzylradikalen das *meso*-Dimer in höherer Ausbeute als die DL-Form isoliert. Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Rohproduktes, das in keinem Fall analysiert wurde, sind unzulässig. Vgl. P. Gouverneur, Ind. Chim. Belge 39, 467 (1974) und [6].
- [12] Kontrathermodynamisch ist DL-(4) photochemisch labiler als *meso*-(4).
- [13] Mit dem Kraftfeld von Allinger (1971) und den Phenylparametern von Mislow (SET-B) errechnet sich für die nicht chlorierten Analoga von *meso*- und DL-(4) ein Unterschied an Spannungsenthalpie  $\Delta\Delta H = 2.9$  kcal/mol [6].

### syn,syn-1,6:8,17:10,15-Trismethano[18]annulen

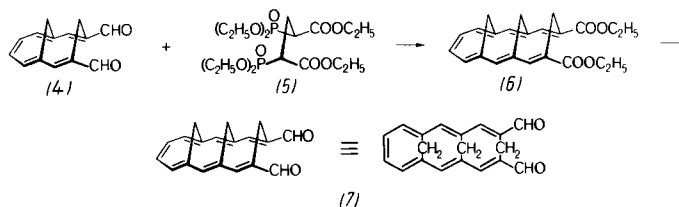
Von Wolfgang Wagemann, Masahiko Iyoda, Hans M. Deger, Johannes Sombroek und Emanuel Vogel<sup>[\*]</sup>

Professor Heinrich Hellmann zum 65. Geburtstag gewidmet

syn-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen (2)<sup>[1]</sup>, das nächsthöhere Homologe (*syn*-Serie) des 1,6-Methano[10]annulens (1), erweist sich als Hückel-Aromat, obwohl die sterische Wechselwirkung der inneren Brückenwasserstoffatome in (2) eine merkliche Abbeugung des Annulensrings erzwingt<sup>[2]</sup>. Dieser Befund ist unter theoretischen sowie synthetischen Gesichtspunkten ein Anreiz, die  $[4n+2]$ Annulen-Reihe (1), (2), (3) usw. über (2) hinaus zu entwickeln, um insbesondere die Stellung der überbrückten  $[4n+2]$ Annulene mit Acen-Perimeter zwischen den Acenen einerseits und den  $[4n+2]$ Annulenen von Sondheimer<sup>[3a]</sup>, Nakagawa<sup>[3b]</sup> und Boekelheide<sup>[3c]</sup> andererseits durch Vergleiche genauer zu sondieren.



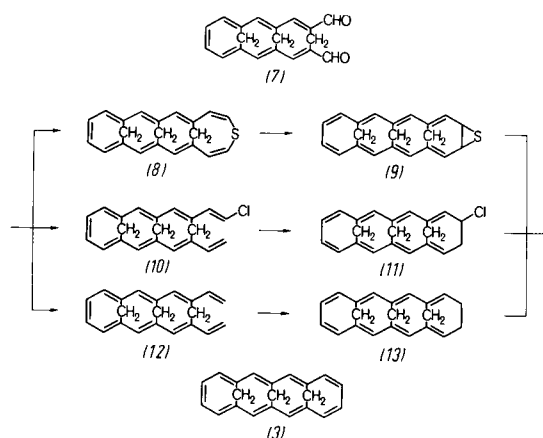
Für die Synthese des 18 $\pi$ -Homologen von (1) und (2), des syn,syn-1,6:8,17:10,15-Trismethano[18]annulens (3), über die wir im folgenden berichten, waren die Konformationsverhältnisse beim Bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen-3,5-dicarbaldehyd<sup>[1]</sup> richtungweisend. Da dieser  $\alpha,\omega$ -Pentaendialdehyd als *syn*-Konformer (4) vorliegt, sollte auch der homologe  $\alpha,\omega$ -Heptaendialdehyd in der *syn*-Konformation [(7)] existieren und sich somit als Synthone für (3) anbieten.



Um das Kohlenstoffgerüst des Heptaendialdehyds aufzubauen, wurde (4) mit dem Horner-Wittig-Agens 1,3-Diethoxycarbonyl-1,3-propanen-bis(diethylphosphonate) (5), das durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion von  $\alpha,\alpha'$ -Dibromglutarsäure-diethylester mit Triethylphosphit erhältlich ist<sup>[4]</sup>, umgesetzt (Erzeugung des Bisphosphonatdicarbanions mit Natriumhydrid in Ether; Olefinierungsbedingungen: Dichlormethan/Benzol, Rückfluß, 3 h). Obgleich Ringschlüsse mit difunktionellen Olefinierungsagentien meistens unbefriedigend verlaufen, erhielten wir hierbei den Heptaendiester (6) nach Chromatographie an Silicagel in 58 % Ausbeute [orange-rote Nadeln (Methanol), Fp = 162–163°C]. Reduktion des Diesters mit Diisobutylaluminiumhydrid (Benzol, Raumtemperatur) führte zum entsprechenden Diol [gelbe Nadeln (Aceton), Fp = 211–212°C (Zers.), Ausb. 71 %], das bei der Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (= DDQ; Dioxan, Raumtemperatur) den Dialdehyd (7) [rote Nadeln (Dichlormethan), Fp = 264–267°C (Zers.), Ausb. 75 %] ergab. Daß man es bei dem Dialdehyd im Kristall und in Lösung mit dem erwarteten *syn*-Konformer zu tun hat, wurde durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> bzw. durch die chemischen Umwandlungen der Verbindung bestätigt.

Unser Konzept für den weiteren Weg zu (3) sah vor<sup>[4]</sup>, (7) zu einem terminal geeignet substituierten Nonaen zu olefinieren und dieses thermisch durch eine Folge von disrotatorischem 18 $\pi$ -elektrocyclischem Prozeß<sup>[6]</sup> und  $\beta$ -Eliminierung zu „cyclodehydrieren“.

Nach bewährtem Vorbild<sup>[11]</sup> wurde zunächst versucht, (7) mit dem difunktionellen Wittig-Agens aus Thiodimethylenbis(triphenylphosphoniumbromid) und Lithium-methanolat zum Thia[19]annulen (8) umzusetzen, denn (8) sollte via das [18]Annulenepisulfid (9) leicht in (3) überführbar sein. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnten wir (3) bisher jedoch auf diesem Wege nur in Spuren (< 1 %) erhalten.



Als Ausweg bot sich die konsequente Olefinierung von (7) durch zwei aufeinander abgestimmte monofunktionelle Wittig-Agentien an: Die zunächst mit Methylene(triphenyl)phosphoran (Molverhältnis 1 : 1.2) in Tetrahydrofuran (Raumtemperatur, 3 h) als Hauptprodukt erhältliche Monovinyl-Verbindung [karminrote Blättchen (Essigester), Zers. 178–180°C; IR: 1665 cm<sup>-1</sup> (C=O); Ausb. 55 %] läßt sich mit Chlormethylene(triphenyl)phosphoran<sup>[7]</sup> in Tetrahydrofuran (–70°C, dann

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W. Wagemann, Dr. M. Iyoda [\*\*], Dr. H. M. Deger, Dr. J. Sombroek  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[\*\*] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.

Raumtemperatur, 3 h) in (10) umwandeln [*cis/trans*-Isomengemisch, gelbe Kristalle (Essigester/Chloroform);  $m/e = 306$  ( $^{35}\text{Cl}$ ) ( $M^+$ , Basispeak); Ausb. 70 %]. (10) cyclisiert in siedendem Dimethylformamid (90 min) glatt zu (11), aus dem durch spontane Dehydrohalogenierung (3) entsteht<sup>[8]</sup> [Ausb. 83 % NMR-spektroskopisch reiner, kristalliner Kohlenwasserstoff nach chromatographischer Filtration an Aluminiumoxid Akt. III (Hexan/Dichlormethan 8:1)]. Der Gedanke, den  $18\pi$ -elektrocyclischen Prozeß mit einer Dehydrierung zu kombinieren, läßt auch die aus (7) und Methyl(triphenyl)phosphoran (Molverhältnis 1:3) in Tetrahydrofuran erhältliche Divinyl-Verbindung (12) [gelbe Kristalle (Essigester/Chloroform), Zers.  $>180^\circ\text{C}$ ; Ausb. 75 %] als brauchbare Nonaen-Zwischenstufe erscheinen. Tatsächlich lieferte (12) ebenfalls das Annulen, wenn es mit DDQ (Molverhältnis 1:1.4) in Anisol (Quarzampulle;  $270^\circ\text{C}$ , 7 min) thermolysiert wurde (Ausb. 40%; nach Chromatographie). Versuche zum Nachweis von (13), des vermutlichen Vorläufers von (3), lassen noch keine eindeutigen Schlüsse zu.

Das neue [18]Annulen (3) kristallisiert aus Toluol<sup>[9]</sup> in goldbraunen Schuppen (Zers.  $>180^\circ\text{C}$ ); im Gegensatz zu (1) und (2) ist es luftempfindlich und kann nur bei tiefer Temperatur (Schutzgasatmosphäre) aufbewahrt werden. Die olefinische Reaktivität von (3) wird eher durch Baeyer- und Pitzer-Spannung als durch Resonanzverlust hervorgerufen, denn nach seinen spektroskopischen Eigenschaften besitzt der Kohlenwasserstoff eindeutig aromatischen Charakter.

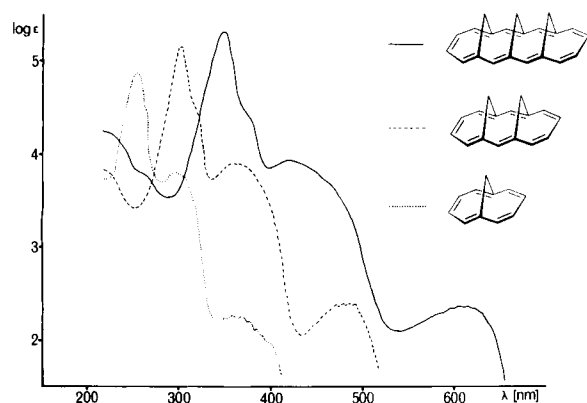


Abb. 1. Elektronenspektren von (1), (2) und (3) in Cyclohexan.

Daß (3) als Aromat aufzufassen ist, wird besonders eindrucksvoll durch die Verwandtschaft seines Elektronenspektrums mit denen der niederen Homologen (1) und (2) bestätigt (Abb. 1). Die Spektren der drei Annulene stimmen in ihrem Habitus weitgehend überein, doch hat der Übergang vom [10]- zum [14]- und [18]Annulen den theoretischen Voraussagen entsprechend jeweils eine bathochrome Verschiebung sämtlicher Banden zur Folge.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (3) (Tabelle 1) zeigt durch die Tief- und Hochfeldlage der Resonanzen von Annulen- bzw. Brückenprotonen einen diamagnetischen Ringstrom an und beweist darüber hinaus durch sein Absorptionsmuster, daß das erwartete *syn, syn*-Stereoisomer mit  $C_{2v}$ -Symmetrie und nicht das mit der Konfiguration von (7) ebenfalls vereinbare *syn, anti*-Isomer vorliegt. Letzteres folgt unabhängig aus dem ausgeprägten positiven Kern-Overhauser-Effekt<sup>[10]</sup>, den das Dublett der inneren Protonen der beiden terminalen  $\text{CH}_2$ -Brücken erfährt, wenn mit der Resonanzfrequenz der Protonen der zentralen  $\text{CH}_2$ -Brücke eingestrahlt wird.

Aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen der einander entsprechenden Brückenprotonen in (3) und (2)

Tabelle 1. Spektrale Daten des Diesters (6), des Dialdehyds (7), der Divinyl-Verbindung (12) und des *syn, syn*-1,6:8,17:10,15-Trismethano[18]annulens (3).

<p>16</p>	<p>UV (Dioxan): <math>\lambda_{\text{max}} = 317 \text{ nm}</math> (<math>\epsilon = 81\,200</math>), 339 (Sch, 68\,900), 397 (5650); IR (CsI): <math>1695 \text{ cm}^{-1}</math> (<math>\text{C}=\text{O}</math>); <math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = -0.36</math> und <math>3.17</math> (AX-System, <math>J = 12.9 \text{ Hz}</math>, 2H, H-17), 3.35 und 4.22 (AX-System, <math>J = 15.9 \text{ Hz}</math>, 2H, H-16), 3.94 und 4.97 (AX-System, <math>J = 16.5 \text{ Hz}</math>, 2H, H-13), 6.92 (s, 2H, H-2, 9), 7.20–6.78 (AA'XX'-System, 4H, H-4, 5, 6, 7), 7.45 (s, 2H, H-11, 15), 1.29 und 4.22 (t bzw. q, 10H, <math>2\text{C}_2\text{H}_5</math>).</p>
<p>17</p>	<p>UV (Dioxan): <math>\lambda_{\text{max}} = 326 \text{ nm}</math> (<math>\epsilon = 80\,900</math>), 334 (81\,600), 409 (5300); IR (CsI): <math>1668 \text{ cm}^{-1}</math> (<math>\text{C}=\text{O}</math>); <math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4</math>): <math>\delta = -0.22</math> und <math>3.27</math> (AX-System, <math>J = 13.2 \text{ Hz}</math>, 2H, H-17), 3.43 und 4.37 (AX-System, <math>J = 15.3 \text{ Hz}</math>, 2H, H-16), 3.53 und 4.85 (AX-System, <math>J = 16.2 \text{ Hz}</math>, 2H, H-13), 6.75–7.22 (AA'XX'-System und 2s, 8H, H-2, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 15), 9.22 (s, 2H, 2CHO).</p>
<p>12</p>	<p>UV (Dioxan): <math>\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ nm}</math> (<math>\epsilon = 14\,100</math>), 323 (113\,000), 337 (Sch, 76\,600), 406 (5700); IR (CsI): <math>1606</math>, <math>1529 \text{ cm}^{-1}</math> (<math>\text{C}=\text{C}</math>); <math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CDCl}_3</math>): <math>\delta = -0.42</math> und <math>3.15</math> (AX-System, <math>J = 13.5 \text{ Hz}</math>, 2H, H-17), 3.37 und 4.30 (AX-System, <math>J = 15.6 \text{ Hz}</math>, 2H, H-16), 3.79 und 4.17 (AX-System, <math>J = 16.2 \text{ Hz}</math>, 2H, H-13), 5.03 (d, 2H), 5.54 (d, 2H) und 6.39 (m, 2H) (ABX-System der Protonen der Vinylgruppen), 6.32 (s, 2H, H-11, 15), 6.77 (s, 2H, H-2, 9), 6.83–7.17 (AA'XX'-System, 4H, H-4, 5, 6, 7).</p>
<p>13</p>	<p>UV (Cyclohexan): <math>\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}</math> (Sch, <math>\epsilon = 6300</math>), 349 (195\,000), 373 (Sch, 26\,500), 422 (8400), 589 (Sch, 200), 596 (Sch, 218), 605 (229), 614 (Sch, 221), 625 (Sch, 203), 637 (Sch, 151); IR (CsI): <math>1540 \text{ cm}^{-1}</math> (<math>\text{C}=\text{C}</math>); <math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = -0.45</math> und <math>1.32</math> (AX-System, <math>J = 13.5 \text{ Hz}</math>, 4H, H-19<sub>exo</sub>, H-21<sub>exo</sub> bzw. H-19<sub>endo</sub>, H-21<sub>endo</sub>), 0.53 (s, 2H, H-20), 6.70–7.70 (AA'XX'-System, 8H, H-2, 3, 4, 5, 11, 12, 13, 14), 7.62 (s, 4H, H-7, 9, 16, 18).</p>

geht hervor, daß die sterische Kompression der inneren Brückenprotonen und demzufolge die betreffenden H—H-Abstände [ $1.78 \text{ \AA}$  im Falle von (2)<sup>[2]</sup>] in den beiden Annulenen sehr ähnlich sind. Unter Berücksichtigung der Starrheit des Kohlenstoffgerüsts in Annulenen solchen Typs, die eine nennenswerte Abweichung des Moleküls von der  $C_{2v}$ -Symmetrie kaum gestattet, läßt sich aus diesem Befund die Molekülgestalt von (3), insbesondere die Krümmung (Abbeugung) seines Annulenenrings, bereits mit großer Sicherheit ableiten<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 11. September, in geänderter Fassung am 17. Oktober 1978 [Z 110a]

- [1] E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, *Angew. Chem.* 87, 591 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 564 (1975).
- [2] R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 33, 940 (1977).
- [3] a) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* 5, 81 (1972); b) M. Nakagawa, *Pure Appl. Chem.* 44, 885 (1975); c) V. Boekelheide, *ibid.* 44, 751 (1975); zit. Lit.
- [4] E. Vogel, H. M. Deger, J. Palm, A. Wagner, J. Lex, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- [5] T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 33, 851 (1977).
- [6] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 781 (1969); R. Huisgen, *Chim. Ind. (Milan)* 51, 963 (1969). – Die hier als disrotatorische  $18\pi$ -elektrocyclische Prozesse interpretierten Cyclisierungen von (8), (10) und (12) zu den entsprechenden Dihydro[18]annulenen lassen sich alternativ durch eine Folge von  $6\pi$ -elektrocyclischem Prozeß (Cycloheptatrien-Norcaradien-Isomerisierung) und eine der Zahl der Brücken gleiche Anzahl von Cope-Umlagerungen erklären.
- [7] G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory, W. Drischel, *Chem. Ber.* 99, 689 (1966).
- [8] Durch Thermolyse der  $\beta, \beta$ -Dideuteriovinyl-Chlorvinyl-Verbindung konnte gezeigt werden, daß die Cyclisierung von (10) nicht über eine Acetylen-Zwischenstufe verläuft. Dies verdient Erwähnung, weil inzwischen gefunden wurde, daß die Ethinyl-Vinyl-Verbindung bei der Thermolyse ebenfalls (3) ergibt (unveröffentlichte Versuche mit M. Hanelt); vgl. hierzu die von H. Hopf und H. Musso beschriebene Benzol-Synthese durch thermische Cyclisierung von 1,3-Hexadien-5-in [*Angew. Chem.* 81, 704 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 680 (1969)].

[9] Andere Lösungsmittel erwiesen sich als weniger geeignet; bei der Umkristallisation des chromatographierten, NMR-spektroskopisch reinen Annulens (3) aus Toluol ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) verbleiben ca. 50 % der Substanz in der Mutterlauge.

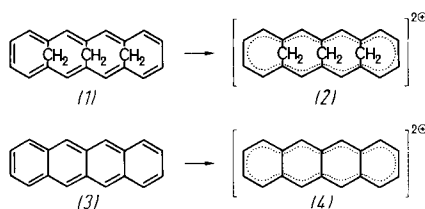
[10] G. E. Bachers, T. Schaefer, Chem. Rev. 71, 617 (1971).

[11] Die Beschaffenheit der Kristalle von (3) (dünne, schuppenartige Blättchen) ließ bisher keine Röntgen-Strukturanalyse zu.

## syn,syn-1,6:8,17:10,15-Trismethano[18]annulen-Dikation – Dikation eines $[4n+2]$ Annulens

Von Hans M. Deger, Klaus Müllen und Emanuel Vogel[\*]

Die als  $4n\pi$ -Elektronensysteme zu betrachtenden Dikationen von polycyclischen Arenen, deren Erforschung durch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sehr stimuliert wurde<sup>[1]</sup>, sind seit längerem bekannt<sup>[2]</sup>. Auch Annulen-Dikationen wurden bereits mehrfach beschrieben<sup>[3]</sup>, doch handelt es sich hierbei – mit Ausnahme des Hexachlorbenzol-Dikations<sup>[4]</sup> – stets um von  $[4n]$ Annulenen abgeleitete aromatische  $(4n+2)\pi$ -Elektronensysteme. Die formale Verwandtschaft von syn,syn-1,6:8,17:10,15-Trismethano[18]annulen (1)<sup>[5]</sup> mit Naphthalen (3), das in supersaurer Lösung zu (4) oxidiert wird<sup>[1a]</sup>, läßt das  $[4n+2]$ Annulen (1) als möglichen Kandidaten für die Bildung eines potentiell antiaromatischen Dikations erscheinen.



Trägt man (1) in Dichlormethan in eine auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von Fluorsulfonsäure in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  ein, so entsteht ein violettes Reaktionsgemisch, dessen Farbe beim Auftauen auf  $0^{\circ}\text{C}$  irreversibel nach olivgrün umschlägt. Die NMR-Spektren dieser Lösung, die im geschlossenen Rohr bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wochenlang haltbar ist, zeigen, daß tatsächlich das Dikation (2) vorliegt<sup>[6,7]</sup>.

Für (2) spricht vor allem das 7-Linien- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1), wonach die  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie des Edukts im Produkt erhalten geblieben ist. Die beim Übergang von (1) zu (2) beobachtete Tieffeldverschiebung des Schwerpunkts der Ringkohlenstoff-Signale beträgt 17.7 ppm und entspricht damit dem Wert, den man aufgrund der abschirmenden Wirkung der beiden positiven Ladungen in (2) erwartet. Da die Verschiebung des Signals der C-Atome 7, 9, 16 und 18 am stärksten ausgeprägt ist, darf angenommen werden, daß in diesen Positionen – analog den Verhältnissen beim Naphthalen-Dikation (4) und in Übereinstimmung mit MO-Berechnungen – eine Ladungshäufung auftritt.

In Einklang mit der Erwartung, daß das Dikation (2) als  $4n\pi$ -Elektronensystem einen paramagnetischen Ringstrom aufweist, finden sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (2) [ $(\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{FSO}_3\text{H}, -10^{\circ}\text{C})$ :  $\delta=4.35$  und  $7.58$  (AX-System,  $J=14.4$  Hz, 4H, H-19, 21),  $6.07$  (s, 4H, H-7, 9, 16,

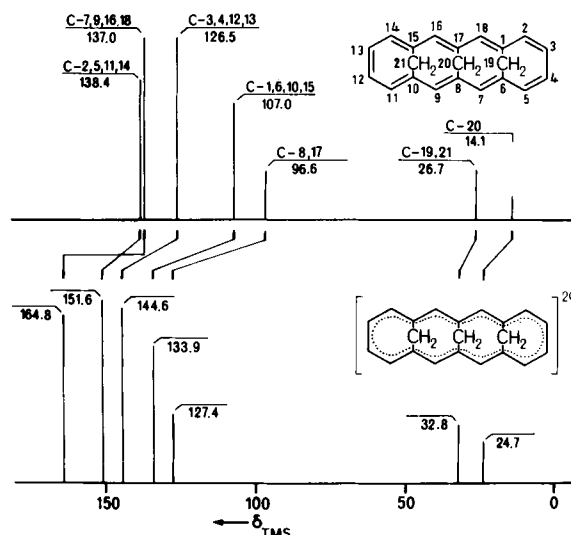
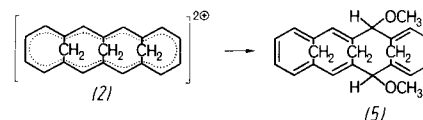


Abb. 1. Schematische Darstellung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von (1) und (2).

18), 7.01–7.35 (AA'XX'-System, 8H, H-2, 3, 4, 5, 11, 12, 13, 14), 8.25 (s, 2H, H-20)] die Resonanzen der Brückenprotonen bei erheblich niedrigerem Feld als in dem von (1). Hingegen zeigt sich hinsichtlich der Resonanzlagen der Annulenprotonen zwischen den Spektren von (2) und (1) kein wesentlicher Unterschied. Dies erscheint verständlich, wenn man annimmt, daß eine bei (2) durch den Ringstrom hervorgerufene Hochfeldverschiebung der Annulenprotonen durch den Einfluß der positiven Ladung kompensiert wird.



Ein chemischer Beweis für die Existenz von (2) gelang durch die Isolierung eines Solvolysprodukts: Läßt man auf eine Lösung von (2) in Dichlormethan bei  $-80^{\circ}\text{C}$  Methanol einwirken, so wird durch Chromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Ether/Hexan, 1:1:2) ein Dihydrodimethoxy-Derivat von (1) erhalten [hellgelbe Rhomboeder vom Fp =  $205\text{--}206^{\circ}\text{C}$  (Methanol/Essigester); Ausb. 13 %], dem nach den Spektren die Struktur (5) mit cis-Anordnung der Methoxygruppen zukommt<sup>[8]</sup> [ $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=0.00$  und  $3.75$  (AX-System,  $J=12$  Hz, 2H, H-19),  $1.09$  und  $4.25$  (AX-System,  $J=15$  Hz, 2H, H-21),  $3.75$  und  $4.22$  (AX-System,  $J=12$  Hz, 2H, H-20),  $3.98$  (s, 2H, H-7, 18),  $5.70\text{--}5.84$  und  $6.18\text{--}6.37$  (AA'XX'-System, 4H, H-2, 3, 4, 5),  $6.05$  (s, 2H, H-9, 16),  $6.18\text{--}6.37$  und  $6.67\text{--}6.82$  (AA'XX'-System, 4H, H-11, 12, 13, 14),  $3.37$  (s, 6H,  $2\text{OCH}_3$ )].

Es ist wahrscheinlich, daß die Oxidation von  $[4n+2]$ Annulenen zu Dikationen sich nicht auf das hier beschriebene Beispiel beschränkt, sondern eine allgemeine Reaktion höherer  $[4n+2]$ Annulene ist.

Eingegangen am 11. September 1978 [Z 110b]

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H. M. Deger

Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Priv.-Doz. Dr. K. Müllen

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule

Universitätsstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[1] a) D. A. Forsyth, G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 98, 4086 (1976); b) K. Müllen, Helv. Chim. Acta 59, 1357 (1976).

[2] W. I. Aalbersberg, G. J. Hoijtink, E. L. Mackor, W. P. Weijland, J. Chem. Soc. 1959, 3055.

[3] J. F. M. Oth, D. M. Smith, U. Prange, G. Schröder, Angew. Chem. 85, 352 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 327 (1973); G. A. Olah, J. M. Bollinger, A. M. White, J. Am. Chem. Soc. 91, 3667 (1969); G. A. Olah, J. S. Staral, G. Liang, L. A. Paquette, W. P. Melega, M. J. Carmody, ibid. 99, 3349 (1977).

[4] E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, E. A. Chandross, J. Am. Chem. Soc. 96, 1965 (1974).

[5] W. Wagemann, M. Iyoda, H. M. Deger, J. Sombroek, E. Vogel, Angew. Chem. 90, 988 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 12 (1978).